

**PASTE FOR FILLING THROUGH HOLE AND PRINTED CIRCUIT BOARD USING THE SAME**

Patent Number: JP11140280  
Publication date: 1999-05-25  
Inventor(s): SUMI YASUSHI; OKUYAMA MASAHIKO  
Applicant(s):: NGK SPARK PLUG CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP11140280  
Application JP19970327104 19971111  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08L63/00 ; C08K7/18 ; C09D5/24 ; C09J9/02 ; H01B1/22 ; H05K1/09 ; H05K3/40  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a paste for filling a through hole, hardly causing peeling, etc., of a copper-plated layer from a hardened body formed in a filling step, and suppressing the generation, etc., of crack at a built-layer, and further to provide a printed circuit board using the same.

**SOLUTION:** This paste for filling a through hole comprises a metallic filler and an epoxy resin composition. The metallic filler has a spherical shape and is a copper powder, etc., having 0.5-20  $\mu$ m average particle diameter. Especially, the copper powder subjected to a blackening treatment is preferable. The epoxy resin comprises 70-99 pts.wt. phenol novolak type epoxy resin and 1-30 pts.wt. bisphenol A type and bisphenol F type epoxy resin, and the epoxy resin composition is obtained by adding a hardening agent such as the imidazole-based one to the epoxy resin. Preferably, the heating temperature at a filling step is 120-170 deg.C and the heating temperature at a solder reflow step is 230-280 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-140280

(43)公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 63/00

C 0 8 L 63/00

C

C 0 8 K 7/18

C 0 8 K 7/18

C 0 9 D 5/24

C 0 9 D 5/24

C 0 9 J 9/02

C 0 9 J 9/02

H 0 1 B 1/22

H 0 1 B 1/22

A

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-327104

(22)出願日

平成9年(1997)11月11日

(71)出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72)発明者 墨 泰志

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊  
陶業株式会社内

(72)発明者 奥山 雅彦

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊  
陶業株式会社内

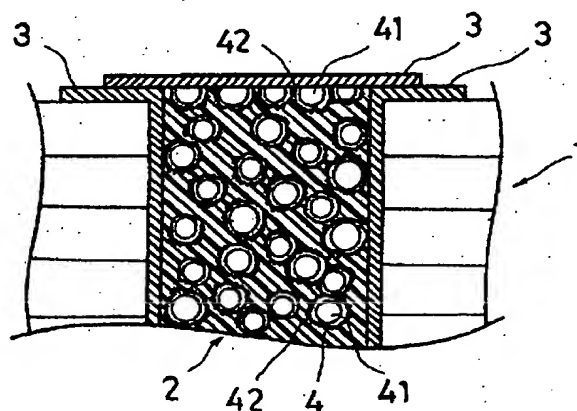
(74)代理人 弁理士 小島 清路

(54)【発明の名称】 スルーホール充填用ペースト及びそれを用いたプリント配線板

(57)【要約】

【課題】 穴埋め工程において生成する硬化体からの銅メッキ層の剥がれ等を生ずることがなく、また、ビルドアップ層におけるクラックの発生等が抑えられるスルーホール充填用ペースト及びそれを用いたプリント配線板を提供する。

【解決手段】 金属フィラーとエポキシ樹脂組成物とからなるペーストを使用する。金属フィラーとしては、球状であって、平均粒径0.5～20 $\mu$ mの銅粉等を使用する。特に、黒化処理された銅粉が好ましい。また、エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂を70～99重量部、ビスフェノールA型及びビスフェノールF型エポキシ樹脂を1～30重量部使用し、このエポキシ樹脂に特定量のイミダゾール系等の硬化剤を添加してエポキシ樹脂組成物とする。尚、穴埋め工程における加熱温度は120～170℃、はんだリフロー工程における加熱温度は230～280℃とすることが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プリント配線板のスルーホールに充填して用いられるスルーホール充填用ペーストにおいて、該ペーストは、平均粒径0.5～20 $\mu$ mの金属フィラーと、エポキシ樹脂及び硬化剤により構成されるエポキシ樹脂組成物とからなり、該エポキシ樹脂組成物を100重量部とした場合に、上記エポキシ樹脂は90～99.5重量部であり、上記硬化剤は0.5～10重量部であって、上記金属フィラーは500～1000重量部であり、且つ上記ペーストの25℃における粘度が2000ポイズ以下であって、穴埋め工程における加熱による上記ペーストの揮発分が1.0%以下であり、上記穴埋め工程における加熱によって生成する第1硬化体をはんだリフロー工程において加熱し、冷却することにより生成する第2硬化体の、上記スルーホールの長さ方向における収縮率が0.1%以下であることを特徴とするスルーホール充填用ペースト。

【請求項2】 上記金属フィラーが黒化处理された球状の銅粉末である請求項1記載のスルーホール充填用ペースト。

【請求項3】 上記金属フィラーの表面がエポキシ基を有するシランカップリング剤で処理されている請求項1又は2記載のスルーホール充填用ペースト。

【請求項4】 上記エポキシ樹脂は、(1)フェノールノボラック型エポキシ樹脂と、(2)ビスフェノールA型エポキシ樹脂及びビスフェノールF型エポキシ樹脂のうちの少なくとも一方とを含有し、上記(1)と上記(2)との合計量を100重量部とした場合に、上記(1)は70～99重量部であり、上記(2)は1～30重量部である請求項1乃至3のいずれか1項に記載のスルーホール充填用ペースト。

【請求項5】 上記穴埋め工程における加熱温度が120～170℃であり、上記はんだリフロー工程における加熱温度が230～280℃である請求項1乃至4のいずれか1項に記載のスルーホール充填用ペースト。

【請求項6】 上記第1硬化体の表面に電解メッキ法によって形成された銅メッキ層の、JIS C 6481によって測定した剥離強度が0.8kgf/cm以上である請求項1乃至5のいずれか1項に記載のスルーホール充填用ペースト。

【請求項7】 上記第1硬化体の吸水率が0.3%以下である請求項1乃至6のいずれか1項に記載のスルーホール充填用ペースト。

【請求項8】 プリント配線板のスルーホールに充填して用いられるスルーホール充填用ペーストにおいて、該ペーストは、平均粒径0.5～20 $\mu$ mの金属フィラーと、エポキシ樹脂及び硬化剤により構成されるエポキシ樹脂組成物とからなり、該エポキシ樹脂組成物を100重量部とした場合に、上記エポキシ樹脂は90～99.5重量部であり、上記硬化剤は0.5～10重量部であ

って、上記金属フィラーは500～1000重量部であり、且つ上記ペーストの25℃における粘度が2000ポイズ以下であって、穴埋め工程における加熱による上記ペーストの揮発分が1.0%以下であり、上記ペーストからなる厚さ100 $\mu$ mのフィルムを150℃で5時間加熱し、硬化させ、その後、このフィルムを用いて幅5mmの試片を作製し、次いで、該試片の長さ方向に5gの荷重を加えた状態で、23℃から270℃にまで昇温させた後、23℃にまで降温させた場合に、下記の式によって算出される上記フィルムの長さ方向における収縮率が0.1%以下であることを特徴とするスルーホール充填用ペースト。収縮率(%)=[270℃にまで昇温させる前の23℃における試片の長さ-270℃にまで昇温後、23℃にまで降温させた時点での試片の長さ]/270℃にまで昇温させる前の23℃における試片の長さ×100

【請求項9】 請求項1乃至8のいずれか1項に記載のスルーホール充填用ペーストが、スルーホールに充填され、加熱、硬化されていることを特徴とするプリント配線板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線板に設けられたスルーホールに充填して用いられるスルーホール充填用ペースト及びそれを用いたプリント配線板に関する。本発明のペーストは、密度の高いプリント配線板、特に多層プリント配線板において有用であり、MPU用ICパッケージなど、過酷な使用条件に晒される各種の情報通信用プリント配線板において使用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の性能向上を目的として、プリント配線板において、フォトリソを利用した配線の高密度化或いはビルドアップ工法による多層化等が種々検討されている。しかし、従来のプリント配線板では、その表面にスルーホールが開口しており、スルーホール上には配線を形成することができなかった。そのため、スルーホールを回避して配線を引き回すなど、設計上の制約があり、目的とする配線の高密度化或いは多層化の妨げとなっていた。

【0003】そこで、最近では、スルーホール内に樹脂ペーストを充填し、スルーホール上にも配線し、また、絶縁層をビルドアップし、配線の高密度化或いは多層化を達成しようという方法が開発され、注目を浴びている。このペーストには硬化時の熱収縮を抑えるためフィラーが添加されており、一般にシリカ等の無機フィラーが用いられている(特開平2-284951号公報等)。更に、基板の表裏の導通をとるためスルーホールの壁面等には銅メッキ層が形成されている(特開平5-28919号公報等)。このような構造のプリント基板

においてアディティブ法によって配線し、絶縁層をビルドアップする場合、ビアホールをスルーホールの上に形成することはできず、図3のようにスルーホールを回避して形成しなければならない。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、プリント配線板における高密度化或いは多層化の要求はますます高まっており、スルーホール上にビアホールを形成することも必要になってきている。そのためにはスルーホール上にも銅メッキ層を形成する必要がある。しかし、樹脂にシリカ等の無機フィラーを添加した従来のペーストでは、穴埋め工程において生成した硬化体とスルーホール上に形成された銅メッキ層との密着性に劣り、図4のように銅メッキ層が硬化体から剥離したり、一部に膨れを生じたりして、硬化体表面と銅メッキ層との間に空隙を生じてしまう等の問題がある。また、樹脂と無機フィラーとの密着性も不十分であり、硬化体そのものに気泡を生ずることもある。

【0005】一方、樹脂に銅或いは銀等の金属フィラーを添加した導電性ペースト（特開平8-311157公報、特開平7-14427号公報、特公平8-21254号公報等）も提供されており、このペーストを用いれば硬化体と銅メッキ層との密着性は改善される。しかし、依然としてスルーホール上の銅メッキ層の剥離、膨れを十分に抑えることはできず、特に、厳しい使用環境において高信頼性を要求される用途では問題が残る。また、スルーホールの壁面に形成された銅メッキ層と硬化体との間が剥離し、隙間を生ずることもある。

【0006】更に、はんだリフロー工程における硬化体の熱収縮によって、ビルドアップ層において厚さ方向に引張応力が発生し、ビルドアップ層にクラックを生ずることもある。また、ペーストの組成等によっては、はんだリフロー工程において生成した硬化体が硬く脆くなり、硬化体そのものにクラックが発生することもある。更に、熱サイクル試験等において、この硬化体にクラックを生ずることもある。

【0007】本発明は、上記の従来の問題を解決するものであり、穴埋め工程において生成するペーストの硬化体と、スルーホール上に形成された銅メッキ層との密着性に優れ、銅メッキ層が剥離したり、膨れを生じたりすることのないスルーホール充填用ペースト及びそれを用いたプリント配線板を提供することを目的とする。また、本発明のペーストを使用すれば、スルーホールの壁面に形成された銅メッキ層と硬化体との間の剥離、及びはんだリフロー工程でのビルドアップ層におけるクラックの発生も十分に抑えられる。そのため、このペーストは、特に、厳しい使用環境において高信頼性を要求される用途におけるプリント配線板においても使用することができる。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】第1発明のスルーホール充填用ペーストは、プリント配線板のスルーホールに充填して用いられるスルーホール充填用ペーストにおいて、該ペーストは、平均粒径0.5～20 $\mu$ mの金属フィラーと、エポキシ樹脂及び硬化剤により構成されるエポキシ樹脂組成物とからなり、該エポキシ樹脂組成物を100重量部とした場合に、上記エポキシ樹脂は90～99.5重量部であり、上記硬化剤は0.5～10重量部であって、上記金属フィラーは500～1000重量部であり、且つ上記ペーストの25℃における粘度が2000ポイズ以下であって、穴埋め工程における加熱による上記ペーストの揮発分が1.0%以下であり、上記穴埋め工程における加熱によって生成する第1硬化体をはんだリフロー工程において加熱し、冷却することにより生成する第2硬化体の、上記スルーホールの長さ方向における収縮率が0.1%以下であることを特徴とする。尚、この収縮率は下記の式によって表わされる。  
収縮率(%) = (スルーホールの長さ方向における第1硬化体の長さ - スルーホールの長さ方向における第2硬化体の長さ) / スルーホールの長さ方向における第1硬化体の長さ × 100

【0009】第1発明において、上記「ペースト」の25℃における粘度は「2000ポイズ以下」であり、特に1500ポイズ以下、更には1000ポイズから500ポイズであることが好ましい。この粘度が2000ポイズを越える場合は、スルーホールにペーストを充填する際の作業性が大きく低下する。また、穴埋め工程におけるペーストの揮発分は「1.0%以下」であり、特に0.2%以下であることが好ましい。この揮発分が1.0%を越える場合は、信頼性試験等においてスルーホール上の銅メッキ層の剥離、膨れを生じ、また、上記「第1硬化体」に気泡が発生することもある。更に、スルーホールの壁面に形成された銅メッキ層と第1硬化体との間が剥離し、隙間を生ずることもある。

【0010】更に、はんだリフロー工程において生成する上記「第2硬化体」の収縮率が0.1%を越える場合は、このはんだリフロー工程における冷却の後、或いはその後の信頼性試験等において、ビルドアップ層にクラックが発生することがある。このような銅メッキ層の剥離、膨れ、及びスルーホール内における隙間、或いはビルドアップ層におけるクラックなどを抑えるため、第1発明では、硬化時に収縮し難い樹脂に、特に高い量比で金属フィラーを添加し、これをスルーホール充填用ペーストとして使用する。また、このペーストでは、揮発性の溶媒等を必要としない。そのため、穴埋め工程における硬化時の揮発分が非常に少なく、これによって第1硬化体における気泡の発生が抑えられる。

【0011】上記「金属フィラー」としては、銅、銀及びこれらの混合物等の粉末からなるフィラーを用いることができる。これら金属粉末の平均粒径が0.5 $\mu$ m未

満では、第1硬化体と銅メッキ層との密着性が低下する。一方、この平均粒径が $20\mu\text{m}$ を越える場合も、第1硬化体と銅メッキ層との剥離を生じ、銅メッキ層に膨れを生ずることがある。また、金属フィラーの添加量が500重量部未満では、第1硬化体の吸水率が高くなる。更に、はんだリフロー工程での第2硬化体の収縮率が大きくなり、ビルドアップ層においてクラックが発生する。一方、この添加量が1000重量部を越える場合は、ペーストの粘度が上昇しスルーホールへ充填する際の作業性が低下する。

【0012】金属粉末の平均粒径は特に $3\sim 15\mu\text{m}$ 、更には $5\sim 10\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。また、金属フィラーの添加量は特に500～800重量部の範囲が好ましい。金属粉末の平均粒径及び金属フィラーの添加量がこの範囲であれば、第1硬化体と銅メッキ層との剥離強度はより高くなり、且つはんだリフロー工程でのビルドアップ層におけるクラックの発生も十分に抑えられる。

【0013】金属フィラーとしては、銅メッキとの親和性に優れる銅粉末からなるフィラーが特に好ましい。また、銅粉末には球状、フレーク状、樹枝状等があるが、得られるペーストの $25^\circ\text{C}$ における粘度が $20000\text{ポイズ}$ 以下である限り、特に限定はされない。しかし、多量に添加した場合のペーストの粘度上昇を抑えるため、少なくともその半分量以上が球状粉末からなるフィラーを使用することが好ましい。更に、球状の銅粉末をソフトエッチングしたもの、或いは第2発明のように、この銅粉末を「黒化処理」したものをを用いることがより好ましい。この黒化処理により、粉末粒子の表面には酸化銅からなる針状の被膜が形成されて粗面化され、アンカー効果及び化学的な親和性の向上によって樹脂と銅粉末との密着性が高まる。それによって第1硬化体における気泡の発生が抑えられ、且つこの硬化体と銅メッキ層との密着性も向上する。

【0014】また、第3発明のように、金属フィラーの表面を「エポキシ基を有するシランカップリング剤」によって処理することにより、エポキシ樹脂と金属フィラーとの親和性を高めることもできる。特に、疎水基側にエポキシ基を有するエポキシシランを使用することにより、第1硬化体の吸水率を低下させることもできる。

【0015】エポキシ樹脂は一般に硬化時の収縮が他の樹脂に比べて小さく、スルーホール充填用ペーストの用途において有用である。第1発明において、上記「エポキシ樹脂組成物」は、エポキシ樹脂と所要量の硬化剤とからなる。この「硬化剤」としては酸無水物又は触媒系のものなどを広く用いることができる。しかし、ペーストの粘度及び第1硬化体の吸水率等を低下させるためには、触媒系、例えば、イミダゾール系の硬化剤が特に好ましい。また、硬化剤は、特に2～7重量部、更には5重量部程度とすることが好ましい。

【0016】第4発明において、上記「フェノールノボ

ラック型エポキシ樹脂」は、硬化時の収縮がより小さく、且つ $T_g$ も比較的高く、スルーホール充填用ペーストの用途において有用である。しかし、フェノールノボラック型エポキシ樹脂と金属フィラーとからなるペーストでは、第2硬化体が硬く脆くなり、その後の熱サイクル等の熱履歴などによって、第2硬化体そのものにクラックが発生するとの問題がある。そのため、第4発明では、このフェノールノボラック型エポキシ樹脂に可とう性に優れる他の種類のエポキシ樹脂を配合する。それによって、第2硬化体の硬さが調整され、この硬化体そのもののクラックの発生が抑えられる。

【0017】この可とう性に優れるエポキシ樹脂としては、上記「ビスフェノールA型エポキシ樹脂」及び上記「ビスフェノールF型エポキシ樹脂」を使用することができる。これらのビスフェノール型エポキシ樹脂は、通常、硬化時の収縮率がフェノールノボラック型エポキシ樹脂に比較して大きく、 $T_g$ も低い。しかし、可とう性が大きく、また、室温における粘度が比較的低いものが多く、吸水率も低い。そのため、フェノールノボラック型エポキシ樹脂にビスフェノール型エポキシ樹脂を配合することにより、スルーホールへの充填の作業性に優れ、且つはんだリフロー工程での硬化後、適度な硬さを有するペーストとすることができる。尚、エポキシ樹脂は、その $T_g$ が $125^\circ\text{C}$ 以上、特に $130^\circ\text{C}$ 以上、更には $140^\circ\text{C}$ 以上であれば、十分な耐熱性を有する。

【0018】ビスフェノール型エポキシ樹脂の、フェノールノボラック型エポキシ樹脂への配合量が1重量部未満では、第2硬化体が硬くなりすぎ、この硬化体そのものにクラックが発生することがある。また、ペーストの粘度が高く、スルーホールへの充填が容易ではない。一方、この配合量が30重量部を越える場合は、はんだリフロー工程での第2硬化体の収縮率が大きくなり、ビルドアップ層においてクラックが発生することがある。更に、エポキシ樹脂の耐熱性も低下する傾向にある。この配合量は5～25重量部、特に10～20重量部とすることが好ましい。この範囲の配合量であれば、充填し易く、且つはんだリフロー工程での収縮率の小さいペーストとすることができる。

【0019】ペーストの樹脂成分としてエポキシ樹脂を用いる場合、第5発明のように、上記「穴埋め工程」における加熱温度を「 $120\sim 170^\circ\text{C}$ 」とし、上記「はんだリフロー工程」における加熱温度を「 $230\sim 280^\circ\text{C}$ 」とすることが好ましい。穴埋め工程における加熱温度が $120^\circ\text{C}$ 未満では、エポキシ樹脂が十分に硬化しないため好ましくない。一方、この加熱温度が $170^\circ\text{C}$ を越えると、はんだリフロー工程でのビルドアップ層におけるクラックは抑えられるものの、その後の熱サイクル試験等において、第2硬化体そのものにクラックが発生することがある。更に、はんだリフロー工程における加熱温度が $230^\circ\text{C}$ 未満では、ICチップ等を実装するこ

とができない。一方、この加熱温度が280℃を越える場合は、エポキシ樹脂が熱劣化を生ずることがあるため好ましくない。

【0020】尚、第1硬化体の表面に、電解メッキ法によって形成された銅メッキ層の、JIS C 6481によって測定した剥離強度は、第6発明のように「0.8kgf/cm以上」であることが好ましい。このように第1硬化体と銅メッキ層との剥離強度が大きければ、銅メッキ層の剥離及び膨れが十分に抑えられる。また、第1硬化体の吸水率は、第7発明のように「0.3%以下」であることが好ましい。このように吸水率の低い硬化体であれば、この第1硬化体と銅メッキ層との剥離強度が高くなり、銅メッキ層の剥離、膨れがより確実に防止される。

【0021】第8発明のスルーホール充填用ペーストは、プリント配線板のスルーホールに充填して用いられるスルーホール充填用ペーストにおいて、該ペーストは、平均粒径0.5~20μmの金属フィラーと、エポキシ樹脂及び硬化剤により構成されるエポキシ樹脂組成物とからなり、該エポキシ樹脂組成物を100重量部とした場合に、上記エポキシ樹脂は90~99.5重量部であり、上記硬化剤は0.5~10重量部であって、上記金属フィラーは500~1000重量部であり、且つ上記ペーストの25℃における粘度が20000ポイズ以下であって、穴埋め工程における加熱による上記ペーストの揮発分が1.0%以下であり、上記ペーストからなる厚さ100μmのフィルムを150℃で5時間加熱し、硬化させ、その後、このフィルムを用いて幅5mmの試片を作製し、次いで、該試片の長さ方向に5gの荷重を加えた状態で、23℃から270℃にまで昇温させた後、23℃にまで降温させた場合に、前記の式によって算出される上記フィルムの長さ方向における収縮率が0.1%以下であることを特徴とする。

【0022】この第8発明では、ペーストを実際にスルーホールに充填し、硬化させて、そのはんだリフロー工程における収縮率を評価するものではない。しかし、この方法によって測定した収縮率が0.1%以下であるペーストをスルーホールに充填し、穴埋め工程において硬化させた後、はんだリフロー工程において加熱し、冷却した場合に、銅メッキ層の剥がれ、膨れを生ずることがなく、且つスルーホール内における隙間、及びビルドアップ層におけるクラックの発生が十分に抑えられることが確認されている。この第8発明では、このような簡便な方法によって実用に供し得るペーストと、供し得ないペーストとを容易に選別することができる。尚、上記の昇温及び降温の速度は1~5℃/分、特に1~3℃/分、更には2℃/分とすることが好ましい。また、270℃にまで昇温した後、直ちに降温させることが好ましい。

【0023】また、第9発明のプリント配線板では、第

1~8発明のスルーホール充填用ペーストがスルーホールに充填され、加熱、硬化されており、銅メッキ層の剥離、膨れ、及びスルーホール内における隙間、第1硬化体における気泡、或いははんだリフロー工程でのビルドアップ層におけるクラックの発生などが十分に抑えられる。そのため、プリント配線板における高密度化及び多層化が容易になされ、特に、優れた性能の多層プリント配線板とすることができる。

【0024】本発明のスルーホール充填用ペーストでは、エポキシ樹脂組成物に、金属フィラー、特に球状の銅粉末からなる金属フィラーを多量に添加している。そのため、穴埋め工程によってスルーホール内に生成する第1硬化体と、その上に形成される銅メッキ層との親和性に優れる。また、特に、銅粉末を黒化処理等して、その表面を粗面化することにより、図1に模式的に示すように、この銅粉末の粒子とエポキシ樹脂との密着性がアンカー効果及び化学的な親和性の向上によって高められ、第1硬化体における気泡の発生が抑えられ、且つこの硬化体と銅メッキ層との密着性も高められる。尚、図1において、銅粉末粒子の表面は黒化処理によって酸化されている。しかし、第1硬化体の表面をバフ或いはベルトサンダー等によって研磨することにより、表面近傍の銅粉末粒子の表面も研磨されて酸化層が除去され、金属銅が表出する。そのため、黒化処理された銅粉末を使用した場合であっても、第1硬化体と銅メッキ層との密着性は何ら損なわれることがない。

【0025】更に、本発明のスルーホール充填用ペーストでは、金属フィラーを高い量比で配合するとともに、嵩高い剛直な分子からなるフェノールノボラック型エポキシ樹脂を使用している。そのため、硬化時に立体障害によって分子の動きが制限され、はんだリフロー工程での収縮率が0.1%以下と非常に小さくなり、ビルドアップ層におけるクラックの発生が十分に抑えられる。また、直線的で可とう性のある分子からなるビスフェノール型エポキシ樹脂を適量併用しているため、スルーホールへの充填の作業性に優れ、且つ得られるプリント配線板を組み込んだ機器の使用時の温度変化等によって、第2硬化体そのものにクラックが発生することもない。

【0026】尚、スルーホールに充填された本発明のペーストからなる硬化体の表面に、銅メッキ層を形成する方法は以下の通りである。先ず、プリント基板に設けられたスルーホールにペーストを充填し、プリント基板及びスルーホール上の両面に絶縁樹脂を塗布し、この絶縁樹脂層をバフ或いはベルトサンダー等によって研磨する。その後、基板の表裏全面に無電解メッキ法によって銅メッキ層を形成し、この銅メッキ層上にメッキレジストを貼合し、露光、現像してスルーホール上に開口部を形成し、この開口部に電解メッキ法によって銅メッキ層を形成する。次いで、レジストを剥離し、無電解法によって形成した銅メッキ層の残部を除去し、スルーホール

上に銅メッキ層を形成する。

# 【0027】

【発明の実施の形態】以下、実施例によって本発明を詳しく説明する。

実施例1～7及び比較例1～5

## (1) ペーストの調製及び粘度の測定

表1に記載のフィラーとエポキシ樹脂を、表1の量比で用い、これにエポキシ樹脂の硬化剤として、イミダゾール系硬化剤（四国化成株式会社製、商品名「2E4MZ-CN」）5重量部を添加し、これらを混合してスルーホール充填用ペーストを調製した。このペーストの25℃における粘度を回転円筒粘度計によって測定した。

\*【0028】尚、表1において、PNはフェノールノボラック型エポキシ樹脂、及びBPAはビスフェノールA型エポキシ樹脂、BPFはビスフェノールF型エポキシ樹脂である。また、エポキシ樹脂を100重量部とした場合に、ビスフェノール型エポキシ樹脂の量比は、実施例1～3及び各比較例では約8.4重量部であり、実施例4～7では約26.3重量部である。更に、実施例5～7では、球状銅粉に表面処理を施した。これらソフトエッチング、黒化処理及びシランカップリング剤による処理は常法によって実施した。

## 【0029】

### 【表1】

表 1

|             |   | 金属フィラー |           |           | エポキシ樹脂         | 表面処理の有無                |
|-------------|---|--------|-----------|-----------|----------------|------------------------|
|             |   | 種類     | 平均粒径 (μm) | 添加量 (重量部) | 種類及び配合量 (重量部)  |                        |
| 実<br>施<br>例 | 1 | 球状銅粉   | 5         | 500       | PN(87)+BPA(8)  | 無                      |
|             | 2 |        |           | 750       |                |                        |
|             | 3 |        | 9         | 500       | PN(70)+BPF(25) |                        |
|             | 4 |        |           |           |                |                        |
|             | 5 |        |           |           |                | ソフトエッチング+黒化処理          |
|             | 6 |        |           |           |                | ソフトエッチング+黒化処理+カップリング 剤 |
|             | 7 |        |           |           |                |                        |
| 比<br>較<br>例 | 1 | 球状シリカ  | 2         | 150       | PN(87)+BPA(8)  | 無                      |
|             | 2 | 球状銅粉   | 5         | 300       |                |                        |
|             | 3 |        |           | 1100      |                |                        |
|             | 4 |        | 6         | 500       |                |                        |
|             | 5 |        | 25        |           |                |                        |

【0030】使用したフィラー及びエポキシ樹脂は以下の通りである。

### (a) フィラー

- ①球状銅粉、平均粒径5μm；日本アトマイズ加工株式会社製、商品名「SFR-Cu-5μm」
- ②球状銅粉、平均粒径9μm；福田金属箔粉工業株式会社製、商品名「CU-FN-10」
- ③樹枝状銅粉、平均粒径6μm；ジャパンエナジー株式会社製、商品名「電4」
- ④球状銅粉、平均粒径25μm；三井金属鉱業株式会社製、商品名「C0610」
- ⑤球状シリカ、平均粒径2μm；株式会社龍森製、商品名「SO-E3」

### 【0031】(b) エポキシ樹脂

- ①フェノールノボラック型エポキシ樹脂；油化シェル株式会社製、商品名「E-152」
- ②ビスフェノールA型エポキシ樹脂；同、商品名「E-※50

### ※819」

- ③ビスフェノールF型エポキシ樹脂；同、商品名「E-806」

### (c) 表面処理剤

エポキシ系シランカップリング剤；信越化学株式会社製、商品名「KBM403」

- 40 【0032】(2) ペーストの揮発分及び穴埋め工程に相当する加熱によって生成した硬化体の吸水率及びこの硬化体と銅メッキ層との剥離強度  
熱質量一示差熱分析装置によって300℃まで加熱した場合の上記ペーストの揮発分を測定した。また、生成した硬化体の吸水率をJIS K 6911に従って測定した。更に、黒化処理されたコア基板（銅張積層板、100×100mm）にペーストを約300μm厚さに塗布し、150℃で5時間加熱し、硬化させ、その後、生成した硬化体の表面をセラミックバフによって研磨し、樹脂成分をソフトエッチングし、次いで、無電解メッキ

法及び電解メッキ法によって、この硬化体上に約100  $\mu\text{m}$ 厚さの銅メッキ層を形成し、次いで、JIS C 6481に従って硬化体に対する銅メッキ層の剥離強度を測定した。

【0033】(3)はんだリフロー工程に相当する加熱、冷却による収縮率の測定

ペーストを合成樹脂製のシート上にキャストし、厚さ100  $\mu\text{m}$ のフィルム状とした後、150℃で5時間加熱し、エポキシ樹脂を硬化させた。その後、このフィルムから長さ20mm、幅5mmの試片を作製し、チャック間距離を15mmとして、試片の長さ方向に5gの荷重を加えた状態で、熱機械分析装置(TMA)によって23℃から270℃にまで2℃/分の速度で昇温させた後、同速度で23℃にまで降温させた。そして、得\*

\*られたTMAのチャートから収縮長さ[昇温前の23℃におけるチャート上での長さの読み-降温後の23℃におけるチャート上での長さの読み(単位; $\mu\text{m}$ )]を読み取り、この収縮長さを昇温前の試片の長さで除して収縮率を求めた。

【0034】以上、ペーストの粘度、ペーストを150℃で5時間加熱し、硬化させた場合の揮発分、この加熱により硬化した硬化体の吸水率及びこの硬化体に対する銅メッキ層の剥離強度、並びにこの硬化体を23℃から270℃にまで昇温させた後、再び23℃にまで降温させた場合の収縮率を表2に示す。

【0035】

【表2】

表 2

|     |   | 粘度<br>(ポイズ) | 揮発分<br>(%) | 吸水率<br>(%) | 剥離強度<br>(kgf/cm) | 270℃に加熱し、冷却した際の収縮率(%) |
|-----|---|-------------|------------|------------|------------------|-----------------------|
| 実施例 | 1 | 5000        | <0.20      | 0.28       | 0.86             | <0.1                  |
|     | 2 | 16000       |            | 0.17       | 0.95             |                       |
|     | 3 | 3500        |            | 0.22       | 0.93             |                       |
|     | 4 | 3700        |            | 0.22       | 0.93             |                       |
|     | 5 | 3500        |            | 0.24       | 1.05             |                       |
|     | 6 | 3700        |            | 0.25       | 1.24             |                       |
|     | 7 | 3800        |            | 0.20       | 1.06             |                       |
| 比較例 | 1 | 3600        | <0.20      | 0.71       | 0.23(膨れ)         | 0.1                   |
|     | 2 | 2000        |            | 0.37       | 0.81             | 0.8                   |
|     | 3 | 塊状          |            |            |                  |                       |
|     | 4 |             |            |            |                  |                       |
|     | 5 | 3200        | <0.20      | —          | 0.88(膨れ)         | —                     |

【0036】表2の結果によれば、実施例1～7では、ペーストの粘度は3500～16000ポイズであり、硬化体の揮発分は0.20%以下、吸水率は0.17～0.28%、及び硬化体と銅メッキ層との剥離強度は0.86～1.24kgf/cmであって、優れた特性を有するスルーホール充填用ペーストであることが分かる。また、この硬化体を270℃に加熱した後、冷却した際の収縮率もすべて0.1%未満であり、ビルドアップ層におけるクラック等の発生が確実に抑えられるものと推察される。更に、銅粉末に表面処理を施した実施例5～7では、剥離強度が1kgf/cmを越えて大きく、特に、ソフトエッチングと黒化処理とを組み合わせた実施例6では、剥離強度は1.24kgf/cmとなっている。

【0037】一方、球状シリカを150重量部用いた比較例1では、揮発分、吸水率が高く、銅メッキ層の一部

※には膨れが観察され、剥離強度が大きく低下している。

また、球状銅粉の添加量が下限値未満である比較例2では、剥離強度は良好であるものの、吸水率が高く、270℃に加熱した後、冷却した際の収縮率も上限値を大きく上回っている。更に、球状銅粉の添加量が上限値を越えている比較例3、及び球状ではなく樹枝状の銅粉を用いた比較例4では、ペーストが塊状となり、特性評価ができなかった。また、球状銅粉の平均粒径が上限値を越えている比較例5では、剥離強度は良好であるものの、銅メッキ層の一部に膨れを生じ、実用に供し得ないものであった。

【0038】

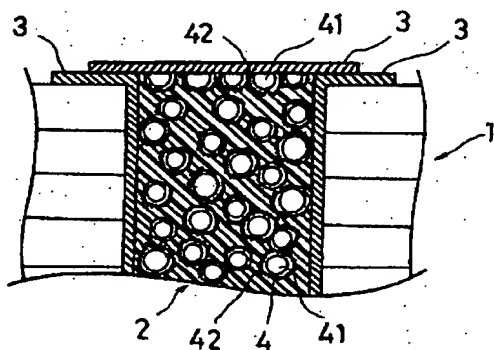
【発明の効果】第1発明によれば、スルーホール充填用ペーストが硬化して生成する第1硬化体と、このスルーホール上に形成された銅メッキ層との密着性に優れ、銅メッキ層の剥離、膨れ等を生ずることがない。また、ス



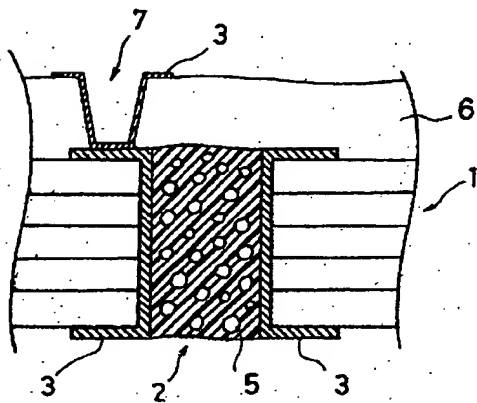
ルーホールに形成された銅メッキ層と第1硬化体との間に隙間を生ずることもない。更に、はんだリフロー工程における第2硬化体のルーホールの長さ方向における収縮率が小さく、ビルドアップ層におけるクラックの発生も抑えられる。また、第4発明における特定のエポキシ樹脂組成物を使用することにより、収縮率が小さいばかりではなく、ルーホールへの充填の作業性に優れ、且つこのペーストを用いたプリント配線板が組み込まれた機器の使用時の環境変化等によって、第2硬化体そのものにクラックを生ずることもない。更に、第8

発明によれば、簡易な方法によって第1発明の優れた性能のペーストであることを確認することができる。  
【0039】また、第9発明のプリント配線板では、ルーホール内及びルーホール上において、第1硬化体と銅メッキ層とが剥離することがなく、また、ビルドアップ層及び第2硬化体そのものにおけるクラックの発生も抑えられ、配線の高密度化及び多層化を容易に行うこ

【図1】



【図3】



とができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】黒化処理され、粗面化された銅粉末からなるフィラーを用いた場合の、第1硬化体の、特にルーホールの端面近傍における銅粉末の様子を表わす模式図である。

【図2】ルーホール端面に銅メッキ層を設け、その上にバイアホールを形成した様子を表わす模式図である。

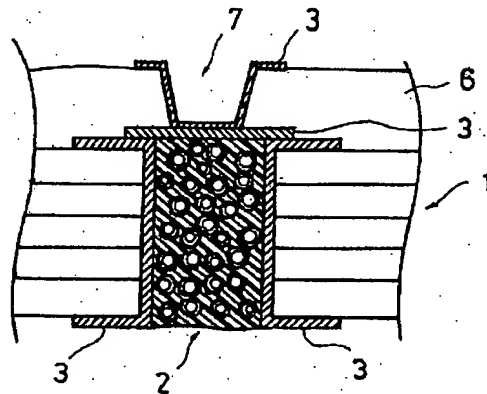
【図3】ルーホール上を回避してバイアホールを形成した様子を表わす模式図である。

【図4】メッキ層と第1硬化体との間の剥がれ、膨れの様子を表わす模式図である。

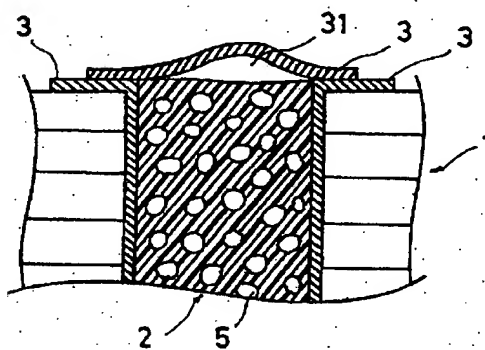
#### 【符号の説明】

1；多層基板、2；ルーホール、3；銅メッキ層、31；銅メッキ層が剥離し、膨れた部分、4；粗面化された銅粉末、41；金属銅、42；酸化層、5；球状シリカ、6；ビルドアップ層、7；バイアホール。

【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 5 K 1/09

H 0 5 K 1/09

D

3/40

3/40

K